

SÉRIE A, N^o 1028

N^o D'ORDRE :

1864

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JOSEPH LOUIS COSTA

1^{re} THÈSE. — SPECTRES DE MASSE DE QUELQUES ÉLÉMENTS
LÉGERS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1925 devant la Commission d'examen.**

MM. URBAIN *Président.*

J. PERRIN

M^{me} RAMART-LUCAS..

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

420, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1925

SÉRIE A, N^o 1028

N^o D'ORDRE :

1864

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JOSEPH LOUIS COSTA

1^{re} THÈSE. — SPECTRES DE MASSE DE QUELQUES ÉLÉMENTS
LÉGERS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1925** devant la Commission d'examen.

MM. URBAIN *Président.*

J. PERRIN

M^{me} RAMART-LUCAS..

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof.*... Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. } P. PUISEUX.
BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.



<i>Professeurs</i>	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.....	Physique.
	CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
LÉON BERTRAND...	Géologie appliquée et géolog. régionale.	
LESPIEAU.....	Théories chimiques.	
RABAUD.....	Biologie expérimentale.	
PORTIER.....	Physiologie comparée.	
E. BLAISE.....	Chimie organique.	
DANGEARD.....	Botanique.	
MAURAIN.....	Physique du Globe.	
MONTEL.....	Mathématiques générales.	
WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.	
DUBOSCQ.....	Biologie maritime.	
M. TIFFENEAU.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).	
JULIA.....	Mathématiques générales.	
N.....	Géographie physique.	

HÉROUARD.....	Zoologie.
RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
GUILLET.....	Physique.
MAUGUIN.....	Minéralogie.
BLARINGHEM.....	Botanique.
MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.

Secrétaire..... D. TOMBECK.



A mon maître

Monsieur JEAN PERRIN

Hommage reconnaissant.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SPECTRES DE MASSE DE QUELQUES ÉLÉMENTS LÉGERS

Par M. J.-L. COSTA

INTRODUCTION

Depuis l'époque où l'on a pu acquérir, avec Lavoisier et Dalton, l'ensemble de connaissance qui se résume dans les notions de corps simple et d'atome chimique, la détermination des poids atomiques, caractéristiques essentielles des divers corps simples, a été l'un des buts principaux de la chimie.

Dès que cette détermination eût atteint quelque précision, on s'aperçut que si les poids atomiques n'étaient pas, comme l'avait supposé Prout, des multiples exacts de celui de l'hydrogène, il s'en fallait de peu dans le cas d'un très grand nombre d'éléments. Et l'on sait comment, grâce aux belles découvertes dues principalement à Soddy et à Aston, on a pu se convaincre que tout élément qui, tel que le chlore, paraît désobéir franchement à la règle de Prout, est en réalité un mélange d'éléments « isotopes », qui vérifient approximativement cette règle.

Pourtant la vérification n'est qu'approximative. L'atome d'hélium, par exemple, pèse, 3,97 fois autant qu'un atome d'hydrogène, au lieu de peser exactement quatre fois plus. En sorte qu'il faut sacrifier, en ce qui regarde la composition des atomes, ou bien la loi de conservation de la masse, ou bien l'hypothèse de Prout.

Or la théorie de la relativité restreinte enseigne précisé-

ment que, dans toute transformation physique ou chimique, qu'accompagne une variation d'énergie interne, la masse augmente (ou diminue) d'une quantité égale au quotient de l'énergie gagnée (ou perdue) par le carré de la vitesse de la lumière. Cette variation $\frac{\Delta w}{c^2}$ est du reste insignifiante dans le cas des réactions chimiques ordinaires.

Mais elle peut devenir appréciable dans le cas des réactions plus profondes que sont les formations ou les dislocations d'atomes. C'est ce que M. Langevin a compris, expliquant le premier ⁽¹⁾ de cette manière comment la vérification de la loi de Prout peut n'être qu'approximative en ce qui regarde les poids atomiques, alors que pourtant cette loi peut être rigoureusement exacte en ce qui regarde la possibilité de décomposer tout atome en atomes d'hydrogène.

La détermination exacte des poids atomiques prend alors une importance philosophique accrue, parce qu'elle nous renseigne sur les possibilités de genèse des divers éléments en nous donnant quantitativement les énergies absorbées ou dégagées lors de la formation des atomes. Par exemple, selon que la dissociation de radium en radon et hélium sera exothermique ou endothermique, le poids atomique du radium sera inférieur ou supérieur à la somme des poids atomiques du radon et de l'hélium. Un vaste travail, d'importance considérable doit donc avoir pour but la détermination précise de l'ensemble des poids atomiques de tous les éléments chimiques. Éléments considérés bien entendu au sens exact du mot, les divers chlores isotopes, par exemple, constituant autant d'éléments distincts. C'est ce qu'ont vu de suite divers physiciens, et notamment M. Jean Perrin ⁽²⁾ sur le conseil de qui j'ai entrepris le présent travail, réalisé dans son laboratoire pendant ces trois dernières années, et qui n'a pu porter encore

⁽¹⁾ Inertie de l'énergie, *Journal de Physique*, 1913.

⁽²⁾ *Revue de mois*, 1920, Conseils Solvay de Physique, 1921 et de Chimie, 1922, Faraday Society, 1921, etc...

que sur une petite partie du programme général des recherches nécessaires.

Je tiens à exprimer ici toute ma reconnaissance à M. Jean Perrin pour l'accueil affectueux reçu dans son laboratoire et pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à mon travail. Je remercie aussi bien vivement Francis Perrin qui m'a toujours aidé bien cordialement. Ce travail a été terminé grâce à une bourse que j'ai reçue sur la demande de M. J. Perrin, de l'International Education Board (Fondation Rockefeller, Jr.).

HISTORIQUE

Les propriétés générales des rayons positifs, qui ont amené à leurs récentes applications étant maintenant devenues classiques, nous n'en reprendrons pas l'étude. Les considérations qui s'appliquent aux mesures de masses seront résumées brièvement.

On produit généralement les rayons positifs par une des méthodes suivantes :

- 1^o Décharge électrique dans un gaz à basse pression ;
- 2^o Vaporisation et ionisation sur l'anode ;
- 3^o Départs d'ions d'une anode convenablement préparée, soumise au bombardement des rayons cathodiques de la décharge ;
- 4^o Emission par un sel fondu sur l'anode.

Les rayons peuvent être décelés par un écran de willémite pulvérisée, qui prend une phosphorescence vert pâle sous le bombardement, ou, pour des résultats permanents et précis, par une plaque photographique. Leur intensité relative peut être appréciée d'une façon exacte par la mesure de la charge électrique totale.

Les rayons positifs ayant été reconnus formés d'atomes ou de molécules ionisés, individuellement sensibles à des actions électrique ou magnétique, leur analyse devait conduire à d'importants renseignements. Il était, en effet, évident, que toute mesure de masse porterait alors sur les particules individuelles, et non, comme dans la manipulation chimique, sur des nombres immenses ; pour cette raison les déterminations prirent dès le début une grande importance.

Méthode des paraboles de J.-J. Thomson. — Sir J.-J. Thomson, dans ses recherches approfondies sur les rayons positifs, employa une méthode qui possède encore certains avantages primordiaux.

Dans son appareil, les rayons produits par la décharge à basse pression passent à travers la cathode par un canal étroit qui sélectionne le faisceau voulu, et qui sépare l'espace où les rayons sont produits, de la chambre où ils sont déviés et observés. J.-J. Thomson a montré le premier qu'il est *essentiel* de maintenir dans cette chambre d'observation une pression extrêmement faible. Le rayon émergeant du canal subit simultanément des déviations dans les champs électrique et magnétique qui sont parallèles entre eux et perpendiculaires au rayon.

Quand une particule de masse m ayant une charge e , est projetée avec une vitesse v suivant un axe x , et qu'un champ électrique de valeur X agit sur cette particule suivant un axe perpendiculaire z sa déviation Θ est exprimée pratiquement par la formule :

$$\Theta = A \frac{e}{mv^2} X \quad (1)$$

et sa déviation Φ dans un champ magnétique de valeur H serait :

$$\Phi = B \frac{e}{mv} H, \quad (2)$$

cette déviation se produisant perpendiculairement au champ magnétique. Si les forces agissent simultanément, on voit en éliminant v entre ces équations, que le lieu des particules ayant le même $\frac{e}{m}$ est donné par l'équation :

$$\frac{e}{m} = K \frac{\Phi^2}{\Theta}. \quad (3)$$

Par conséquent, si on place un écran sur le chemin des particules, elles vont dessiner sur lui une série d'autant de para-

boles qu'il y a de valeurs différentes de $\frac{e}{m}$, les sommets de ces paraboles se trouvant au point où les rayons non déviés frappent l'écran.

La charge d'une particule quelconque étant nécessairement égale à la charge élémentaire ou à un multiple simple de cette charge la connaissance du $\frac{e}{m}$ d'une particule permet de déterminer sa masse.

Cette méthode donne toujours un maximum de renseignements sur les rayons présents, bien qu'on ait constaté une limite pratique à son pouvoir résolvant. C'est cependant avec elle, que les premières recherches sur le néon ont été faites, ainsi que plus tard l'isotopie des métaux alcalins.

Méthode de Dempster. — A Chicago, Dempster (1920) imagina une méthode d'analyse, analogue en principe à celle employée pour déterminer le $\frac{e}{m}$ des électrons. Les particules chargées, de faible vitesse initiale, sont accélérées par une différence de potentiel connue ; une fente sélectionne un pinceau étroit, qu'un champ magnétique courbe en demi-cercle, et après passage à travers une seconde fente, la charge totale est mesurée par un électromètre. Les particules ayant une faible vitesse initiale, la déviation semi-circulaire peut être réalisée, pour les différentes particules à étudier, d'une façon plus précise et plus commode, par la variation du champ accélérant, le champ magnétique restant constant. En construisant une courbe, portant en abscisses les valeurs du champ accélérant et en ordonnées le courant ionique, on obtient un graphique qui permet de déduire les valeurs relatives de $\frac{e}{m}$. Avec cet appareil, Dempster a analysé le magnésium, le lithium et le zinc. Son inconvénient est évidemment dans les conditions d'émission des rayons.

Méthode d'Aston. — En 1920, à Cambridge, F. W. Aston, cherchant à accroître la précision et le pouvoir résolvant dans la méthode des paraboles pour l'analyse des rayons, a mis au point un nouvel appareil qu'il a appelé « Spectrographe de Masse ».

Il apporta plusieurs conceptions nouvelles dans cet appareil, tel que l'accroissement d'intensité du faisceau par l'emploi de deux fentes parallèles à la place du canal ; le principal perfectionnement tient à ce que Aston a réussi à faire converger en un même foyer les rayons de même masse, bien que leur vitesse varie dans des proportions considérables.

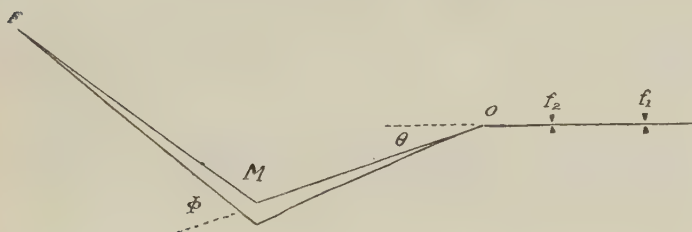


Fig. 1.

Le principe peut être exposé brièvement comme suit (fig. 1) :

Les rayons après avoir traversé l'ouverture pratiquée dans la surface de la cathode, passent entre deux fentes, f_1, f_2 parallèles, le faisceau étroit qui en résulte est dévié en O d'un angle Φ par un champ électrique et forme un spectre électrique. Un diaphragme sélectionne un groupe de rayons qui sont ensuite déviés en M, d'un angle Φ dans le sens opposé, par un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique. Si les trajectoires de particules ayant le même $\frac{e}{m}$ mais des vitesses différentes se coupent en un point F, ce point sera un foyer pour les rayons ayant le $\frac{e}{m}$ donné.

Des équations (1) et (2) nous tirons directement :

$$\Theta = kv^2 \quad (4)$$

$$\Phi = k'v \quad (5)$$

donc :

$$\Phi^2 = k''\Theta \quad (6)$$

v étant indépendant de k, k' et k'' , on a :

$$\frac{2d\Phi}{\Phi} = \frac{d\Theta}{\Theta} \quad (7)$$

Si Φ et Θ sont petits, on voit par la figure 1 :

$$OMd\Theta = MFd(\Phi - \Theta) \quad (8)$$

et par l'équation (7) :

$$\frac{MF}{OM} = \frac{2\Theta}{\Phi - 2\Theta} \quad (9)$$

Quand $\Phi = 2\Theta$, MF est infinie, et les rayons de différentes vitesses sont parallèles ; quand $\Phi = 4\Theta$, MF = OM.

Pour les valeurs de Θ peu différentes choisies par le diaphragme, le lieu des foyers correspondant aux particules de $\frac{e}{m}$ différents est la courbe :

$$MF(2\Theta - \Phi) = k \quad (10)$$

Tant que Θ et Φ restent petits, cette courbe est approximativement une droite dont la direction est donnée par $\Phi = 2\Theta$ et qui passe par le point MF = OM, $\Phi = 4\Theta$.

Par conséquent une plaque photographique placée suivant cette ligne sera sensiblement le lieu des foyers pour des valeurs de $\frac{e}{m}$ assez étendues. Le premier spectrographe de masse fut ainsi construit ; Aston constata que les points d'impact des rayons de $\frac{e}{m}$ variable se répartissaient sur la plaque suivant une relation linéaire. Cette relation, reconnue comme étant de grande importance, fut ensuite démontrée

géométriquement par R.-H. Fowler, qui expliqua l'échelle linéaire des masses, le pouvoir dispersif, et la précision de l'instrument.

Fowler a démontré que les rayons de vitesses variées sortant du champ électrique uniforme divergent exactement d'un foyer virtuel S, centre du champ sur la ligne d'entrée.

Dans la figure 2, supposons en S la source virtuelle des rayons dans le champ électrique, R le rayon de courbure dans le champ magnétique, F leur foyer, OB la perpendiculaire abaissée de O sur SF, B son pied. Θ et Φ leurs déviations dans les champs électrique et magnétique.

D'après la figure 3, on voit que :

$$\frac{BF}{BO} = \cot(\Phi - 2\Theta) \quad (11)$$

mais, pour toute valeur de Φ , $\tan \frac{1}{2} \Phi = \frac{r}{R}$ et l'énergie du rayon étant supposée constante, R est proportionnelle à $\sqrt{m}$ et nous pouvons écrire :

$$\tan \frac{1}{2} \Phi = \sqrt{\frac{m_0}{m}} \quad (12)$$

où m_0 est un paramètre par lequel Φ donne l'échelle de masse sur la plaque.

En substituant cette valeur dans l'équation (11), et en simplifiant, on obtient :

$$\frac{BF}{BO} = \frac{m - m_0 - 2\sqrt{mm_0} \tan 2\Theta}{2\sqrt{mm_0} - (m - m_0) \tan 2\Theta} \quad (13)$$

comprenant seulement la constante géométrique Θ et le paramètre m_0 . Cette relation permet le calcul de la position de toute image quand m_0 est connu. L'échelle qui en résulte sera linéaire si :

$$\frac{d\left(\frac{BF/BO}{m/m_0}\right)}{dm} = 0,$$



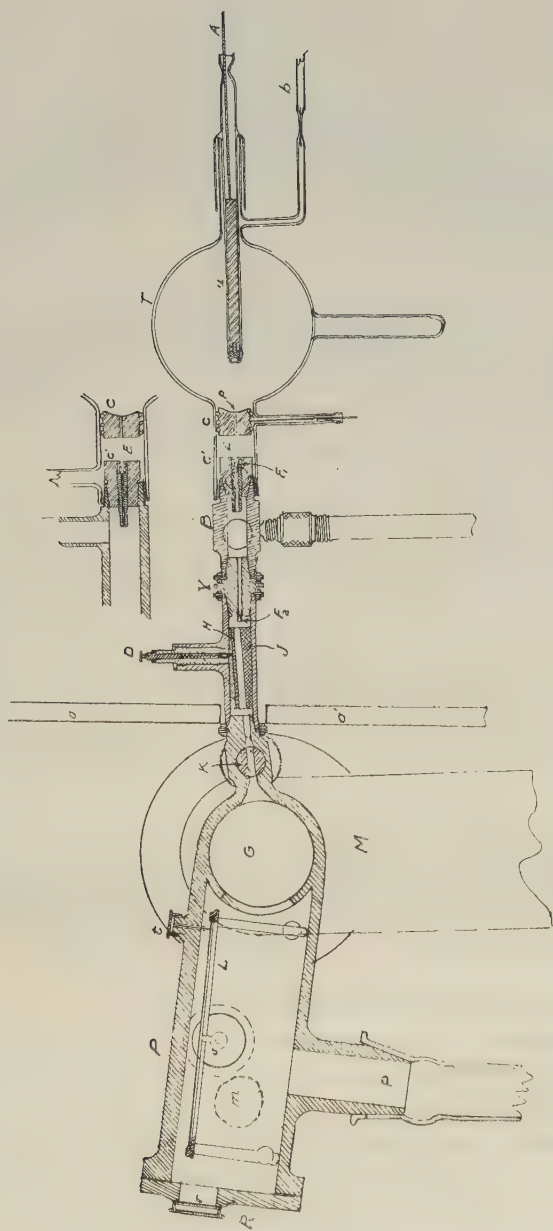


Fig. 3.

relation que l'on trouve vérifiée quand $\tan \frac{1}{2} \Phi = \tan 2\theta$, ou $\Phi = 4\theta$, et approximativement au voisinage de cette valeur. Si on suppose l'appareil fixe, la fonction (13) est valable pour toutes les mesures, et un seul calibrage de l'échelle est nécessaire.

Pouvoir séparateur. — Le pouvoir dispersif de l'appareil est facilement calculable d'après la relation (13), mais on peut considérer que la limite pratique de séparation est atteinte quand la largeur de l'image est égale au déplacement linéaire de deux images correspondant à deux valeurs différentes de m . La largeur de l'image résultant de l'étalement $d\alpha$ du faisceau par les fentes, de leur trajet :

$$AS + SO + OF,$$

et de leur angle d'impact $(\Phi - 2\theta)$ est :

$$\frac{d\alpha(AS + SO + OF)}{\sin(\Phi - 2\theta)} \quad (14)$$

Cependant, la précision des mesures est une quantité plus incertaine, dans laquelle entre comme facteurs la constance des deux champs, la pression dans l'appareil, et d'autres influences affectant la finesse des raies. Même dans les meilleures conditions, la netteté des raies est actuellement encore loin de la précision qui ne serait limitée que par le grain des plaques employées.

Méthodes de mesure. Echelle des masses. — Dans le cas de lecture directe sur l'échelle de masse, le calibrage de l'échelle constitue la source la plus probable d'erreur pour les comparaisons précises. Une tache repère, point fixe par rapport à l'appareil, est impressionnée sur la plaque pour chaque spectre, et la distance mesurée est celle entre l'image et ce point. Tant que l'appareil est rigide, il résulte directement des considérations géométriques résumées ci-dessus que

si d_1 et d_2 sont les distances du point repère à deux images, et m_1 et m_2 les masses correspondantes le rapport $\frac{m_1}{m_2}$ sera le même pour tous les spectres. En établissant un graphique, où les distances $d_1, d_2 \dots$ sont portées en fonction des valeurs $m_1, m_2 \dots$ connues, on obtient une courbe qui permet de faire facilement les petites corrections par rapport à la loi linéaire, et donne les vraies valeurs relatives des masses. Les mesures sont évidemment d'autant plus précises que les raies représentant deux masses à comparer sont plus proches ; on s'efforce donc d'encadrer une raie à mesurer par deux autres de valeurs connues aussi voisines que possibles.

Loi des masses atomiques entières. — Dans une série d'expériences rapides et brillantes, Aston a pu examiner les spectres de masses d'un grand nombre d'éléments, pratiquement tous jusqu'à la masse 150, et en tire la conclusion suivante :

A l'exception de l'hydrogène, les masses atomiques de tous les éléments mesurés, et donc probablement de tous les éléments, sont des nombres entiers à une précision d'environ un millièrme. Pour ces nombres caractéristiques, Aston a proposé la dénomination « mass-numbers » ; sur la proposition de M. G. Urbain, on pourrait adopter l'expression « numéro nucléaire » : ils représentent, en effet les nombres de protons qui se trouvent dans les noyaux des atomes.

Ecarts à la loi des masses atomiques entières. — Dès le début des expériences, Aston porta son attention sur la mesure précise de la masse de l'atome d'hydrogène. Cet atome, de numéro atomique 1, ne contient qu'un électron, et son ion positif est le « proton ». Les mesures de précision faites par une méthode très ingénieuse — discutée plus loin — donnèrent pour la masse atomique de cet atome (par comparaison directe de sa molécule à l'atome d'hélium) une

valeur en bon accord avec les meilleures déterminations chimiques, soit environ 1,008 ($O = 16$).

Des écarts beaucoup plus faibles ont été signalés par Aston dans le cas de plusieurs autres éléments, par appréciation directe sur l'échelle de masse (Li, Fe, Sn . .). Les écarts dans ces cas sont de l'ordre ou inférieur à un millième, — précision limite admise par Aston — et des mesures plus précises sur ces différences doivent donner des indications intéressantes.

Méthode d'encadrement. — Sur les spectres des atomes légers, les raies se trouvent très écartées deux masses à comparer peuvent même se trouver aux deux extrémités de la plaque. Si on ramène une des raies au milieu, endroit où la relation linéaire se trouve le mieux réalisée, l'autre se trouve en dehors de la plaque. Les conditions sont mauvaises pour la mesure des écarts très faibles, mais l'ingénieuse méthode imaginée et appliquée par Aston y remédie.

Soit à comparer deux masses dans le rapport $\frac{m_1}{m_2}$. La raie m_2 viendra se superposer à la ligne m_1 si l'on donne aux champs de nouvelles valeurs telles que $\frac{m_1}{m_2} = \frac{X}{X'} \left(\frac{H}{H'} \right)^2$. Il ne sera nécessaire de mesurer qu'un des champs si nous maintenons l'autre constant; en pratique le champ magnétique qui ne peut être ni mesuré ni reproduit exactement, est maintenu constant, et c'est le champ électrique que l'on modifie dans un rapport connu. Par exemple, la raie du carbone (12) avec un potentiel de 400 volts devrait coïncider très exactement avec celle de l'oxygène (16) à 300 volts, si le champ magnétique est maintenu constant. La superposition directe de deux lignes ne se prête pas à la mesure, mais un potentiel relativement faible, appliqué à une des valeurs du champ électrique et alternativement ajouté et retranché pendant deux expositions successives produit un encadrement autour de la

valeur moyenne susceptible d'interprétation précise. Prenons le cas de l'hydrogène, mesuré par Aston.

Deux batteries d'accumulateurs, donnant chacune environ le même potentiel 250 volts, sont choisies. Ces potentiels sont égalisés très exactement avec un élément supplémentaire au moyen d'un potentiomètre, l'égalité peut être contrôlée à une grande précision avec un instrument différentiel. Si deux poses sont faites avec ces batteries, d'abord en parallèle ensuite en série, le champ magnétique restant constant, toutes les masses ayant un rapport 1 : 2 seront en coïncidence sur la plaque. Le gaz soumis à la décharge contient de l'hydrogène et de l'hélium. Trois poses sont faites avec des champs électriques de 250, de $500 + 12$ et de $500 - 12$ volts. La raie correspondant à la molécule d'hydrogène se trouve encadrée symétriquement par deux raies de l'atome. En augmentant le champ magnétique, et répétant les poses, on trouve la raie de l'hélium encadrée par deux raies de la molécule d'hydrogène ; dans ce cas l'encadrement n'est plus symétrique, et une simple mesure de l'écart donne, par interpolation — la distance correspondant à une unité sur l'échelle de masse étant connue — l'écart précis. La précision de l'échelle de masse pour ces atomes se trouve sensiblement augmentée, et doit se trouver à son maximum avec des raies très nettes, sur les parties de la plaque correspondant aux faibles champs magnétiques c'est-à-dire, d'après l'équation aux plus grandes valeurs de BF.

Inconvénients de la méthode d'encadrement. — La méthode a des inconvénients évidents. Plusieurs expositions successives étant nécessaires, tout changement dans l'intensité des champs pendant l'opération affectera sérieusement le résultat. On peut réduire cette erreur par des soins préalables dans le choix de l'outillage. Une variation des champs, probablement continue et dans le même sens, serait d'ailleurs

décelée en faisant plusieurs spectres et en renversant l'ordre d'exposition.

D'autre part, en changeant la valeur du champ électrique nous choisissons en fait une nouvelle portion de spectre électrique. Au début de l'expérience, par observation sur l'écran de willemite, on a choisi la partie du spectre qui correspondait à la plus grande intensité des rayons, ce n'est plus le cas si on change de valeur le champ électrique. Actuellement, le meilleur procédé pour neutraliser cet effet consiste en une diminution du potentiel accélérant pendant l'exposition aux rayons les plus lourds.

EXPÉRIMENTATION

But. — Dans les expériences résumées ici, j'ai eu pour but principal d'obtenir une mesure précise par la méthode d'encadrement du rapport de la masse atomique du lithium-6 à celle de l'hélium. Ces masses étant à très peu près dans le rapport 3:2, trois batteries égalisées comme décrit plus haut, permettront en en mettant successivement deux puis trois en série d'obtenir les champs électriques nécessaires. Il restera à résoudre le problème de produire successivement dans la même expérience les deux rayons désirés.

Indication d'ensemble. — Les conceptions théoriques et pratiques qui gouvernent la construction du spectrographe de masses ont été traitées en détail par MM. Aston et Fowler. La valeur des déviations à choisir comme base de la construction dépend surtout du champ magnétique dont on dispose. Dans notre cas, l'aimant (environ 2 000 spires, pièces polaires 8 cm.), présentait le grave inconvénient de champs parasites importants ; ne pouvant compter sur les champs intenses, on décida d'employer une déviation électrique de $1/8$ ou $1/9$ de radian ; la con-

struction a été finalement réalisée avec une déviation de 7° .

La possibilité d'un foyer exact au second ordre près selon les calculs de M. Fowler, a été étudiée, mais ce perfectionnement n'a pas été ajouté à l'instrument construit ; il ne fallait guère s'attendre à une grande amélioration dans la mise au point pour la déviation employée et sur la faible étendue du spectre à étudier. L'appareil fut construit d'après des données géométriques, en attachant la plus grande importance à la rigidité ainsi qu'à la facilité de montage et démontage. A cette fin le spectrographe consiste en plusieurs pièces solidement reliées par de bons joints rodés serrés par des écrous. L'appareil qui se compose de (a) tube à décharge, (b) système collimateur, (c) champ électrique et diaphragme, (d) champ magnétique, (e) chambre photographique, est représenté dans la figure 3.

Le tube à décharge. — Nous avons cherché un modèle de tube à décharge qui remplirait les conditions suivantes : 1^o produire les rayons désirés, c'est-à-dire soit simultanément soit successivement des rayons des métaux alcalins et des éléments gazeux ; 2^o produire le moins possible de rayons susceptibles de se superposer aux raies cherchées.

L'appareil fut d'abord monté avec une ampoule de 4 litres et une anticathode en silice, l'ensemble étant monté sur le spectrographe par un rodage et démontable à volonté ; ce dispositif a produit les rayons nécessaires pour la mise au point de la position de la plaque. Notre attention fut ensuite dirigée vers la production des rayons des éléments métalliques. Dans une recherche récente, Morand a indiqué une méthode remarquable pour produire les rayons positifs des métaux alcalins, et nous avons essayé d'adopter ce système aux recherches actuelles. Quand une anode, pointue et couverte de sel halogène de métal, légèrement chauffée, est portée à

un potentiel convenable dans un vide élevé, elle émet un rayonnement intense, par une sorte d'effet Lilienfeld inverse. Le faisceau est divergent, mais peut être dirigé en entourant l'anode par un cylindre, et avec ce dispositif nous avons obtenu des raies de lithium satisfaisantes. Les modifications qui permettraient l'émission d'un rayon d'origine gazeuse furent ensuite essayées : 1^o l'anode fut constituée par une pointe creuse entourée d'un filament qui la chauffait ; nous avons espéré produire ainsi des rayons d'hydrogène et peut-être d'hélium, par diffusion à travers le platine et ionisation. Une diffusion abondante d'hydrogène n'a produit aucun rayon décelable, et aucune diffusion d'hélium n'a eu lieu même aux températures les plus élevées ; 2^o une petite fute fut pratiquée dans l'anode, le gaz qui s'en échappait était ionisé en partie par un courant électronique (une pompe à grand débit maintenait une pression convenable en dépit de la fuite) ; mais ce système n'a produit qu'une raie très faible après plusieurs heures d'exposition. Aucun avantage appréciable ne pouvant ainsi résulter de l'utilisation de l'anode Morand, nous avons eu recours à l'anode composée bien connue. On prévoyait un désavantage principal qui serait la présence probable des raies parasites inévitables, et le montage final a été étudié pour réduire cet effet à son minimum. Nous avons finalement adopté une ampoule à gaz fonctionnant sous basse tension, les rayons étant ensuite accélérés dans le vide de façon à leur donner une énergie suffisante.

Un ballon Pyrex de 500 cm³ sert d'ampoule à décharge (fig. 3, T). Dans le tube se trouve l'anode A, décrite plus loin, distante de quelques centimètres de l'électrode C, qui sert de cathode. L'entrée de gaz venant d'un réservoir se fait par une fuite capillaire (b) près de l'anode. Une fuite très commode peut être faite en « soudant » un fil métallique quelconque dans l'axe d'un tube de verre ; le fil se détache en se refroidissant et le canal capillaire qui résulte permet l'alimentation directe de l'ampoule en gaz venant d'un réservoir.

voir sous 10-20 cm. de pression. Un tube fermé est soudé latéralement au ballon et peut être immergé dans l'air liquide. L'électrode intermédiaire C, derrière laquelle se trouve le champ accélérateur, est un cylindre en aluminium, de 22 mm. de diamètre, dont l'axe est percé d'un trou de 1 mm., cylindre qui entre à forcement dans le tube épais qui forme le col du ballon, et y est maintenu par des rondelles d'amiante. Elle est placée de façon à ce que sa face concave prolonge la courbure de l'ampoule. L'ampoule avec l'électrode C en place est montée sur la deuxième cathode C' également en aluminium, et qui fait partie du spectrographe proprement dit, de manière qu'il reste un espace intermédiaire (E), d'environ 15 mm. entre C et C'. Un joint rodé et mastiqué maintient le système fixe. Nous avons présumé que les rayons occuperaient un angle solide considérable, probablement équivalent à la parallaxe du canal dans l'électrode intermédiaire; dans ce cas l'alignement du canal et des deux fentes serait facile. Ce ne fut pas le cas. Les rayons ne divergent que très légèrement, et le système doit être extrêmement bien aligné pour assurer à la deuxième fente un maximum de concentration en rayons. L'ajustage n'est pas difficile si l'ampoule avec son col contenant l'électrode percée est soigneusement fabriquée; il se réalise en observant par un viseur mis à la place de l'anode les images de diffraction produites avec une forte source de lumière au delà de la deuxième fente, l'ampoule et les fentes étant en place. On fait le vide dans ces parties de l'appareil à l'aide d'une pompe à condensation à grand débit par un tube latéral soudé juste derrière la surface de la cathode C'; la pression dans l'espace intermédiaire reste assez basse par rapport à la pression dans l'ampoule malgré la fuite par le canal. Pendant l'expérience la pompe marche continuellement; la pression nécessaire pour la décharge est maintenue par la fuite de gaz, il en résulte ainsi un balayage continu, et une notable

diminution de la pression partielle des impuretés provenant des dégagements de vapeurs diverses.

L'anode. — Cette anode, en même temps anticathode, est placée dans l'axe du tube, et montée par un masticage comme l'indique la figure. Elle consiste en une forte tige d'aluminium, filetée à l'extrémité pour recevoir des capsules interchangeables contenant le sel à bombarder, et montée dans un tube de verre ; une ouverture soufflée en *u* facilite le fonctionnement de la décharge quand la pression est basse. Le tube de verre entourant l'anode arrive jusqu'au bord de la capsule ; dans ces conditions l'émission est régulière et facile à produire, même sous des conditions de pression assez variables de l'ampoule, mais le faisceau occupe un angle solide considérable, couvrant une grande partie de la cathode, même parfois davantage ; en faisant dépasser le tube d'environ 5 mm. sur la capsule, le faisceau est beaucoup moins grand, et il faut réaliser un alignement assez juste du faisceau sur l'entrée du canal.

La capsule contenant le sel à bombarder est en acier mince, la surface exposée au faisceau cathodique est d'environ 5 mm. de diamètre. Dans les expériences avec le lithium, le chargement de la capsule fut fait de la façon suivante : A un mélange de bromure et d'iodure de cet élément, aussi sec que possible, on ajoute une quantité égale de graphite, et le tout est pulvérisé intimement dans un mortier. La capsule de l'anode est placée sur une enclume en métal et la poudre y est introduite. L'enclume est alors chauffée, et la poudre fortement comprimée en la tassant au marteau ; l'opération continue jusqu'à desséchage complet, en évitant la décomposition par surchauffe ; il en résulte une pastille compacte. La capsule est ensuite immédiatement vissée sur l'anode en aluminium, et montée dans l'ampoule, qui est aussitôt vidée.

Fonctionnement de la décharge. — Un court fonctionnement de la décharge et des pompes élimine le faible dégagement initial, et l'émission de rayons de lithium s'effectue ensuite régulièrement, la pression peut varier considérablement, donnant des espaces sombres de 2 à 4 cm. L'intensité est d'environ 2 m. a. ; il n'était guère possible d'augmenter le débit sans surchauffer l'anode. M. G. P. Thomson, en essayant de faire fonctionner les rayons anodiques à des pressions plus basses, soit aux pressions ordinaires des tubes à gaz, a remarqué que l'émission des rayons métalliques diminuait beaucoup, et qu'à son spectre se superposait celui des gaz. Nous avons utilisé ce fait pour produire les rayons gazeux. Quand le bord de l'espace sombre dépasse très sensiblement l'anode composée, il y a affaiblissement de l'émission des rayons anodiques, et le rayon, très visible dans l'espace intermédiaire, est constitué surtout d'ions de provenance gazeuse produits probablement entre les deux électrodes dans l'ampoule. En même temps l'atome et la molécule d'hydrogène deviennent très visibles sur l'écran de willemite de l'appareil. Cependant si on abaisse encore la pression dans l'ampoule, le faisceau à l'intérieur de l'appareil diminue très considérablement d'intensité; la distance entre électrodes n'est plus qu'une faible partie de l'espace sombre.

Tous les rayons sont visibles dans l'espace intermédiaire; les rayons anodiques sont bien plus faibles que les rayons gazeux, mais on peut les rendre bien visibles, et ainsi contrôler leur point d'impact sur la cathode en laissant augmenter légèrement la pression dans cet espace.

Les fentes. — Deux fentes en aluminium, F_1F_2 , distantes de 12 cm. environ, sélectionnent le pinceau de rayons désiré. La première F_1 est montée dans la cathode C' , juste derrière une ouverture de 1,5 mm. pratiquée dans sa surface; la seconde, devant le champ électrique, est montée dans la pièce à double cônes Y . Le débit de gaz venant de l'espace inter-

médiaire par les pas de vis et par la fente même, est très faible ; une deuxième pompe à condensation opérant dans la région comprise entre les fentes, maintient la pression très basse dans cette partie et évite tout passage de gaz dans le reste de l'appareil. Les fentes sont confectionnées par un procédé analogue à celui employé antérieurement. Une tige d'aluminium de 1 cm. de longueur est percée dans son axe d'un trou de 1,5 mm., et les deux extrémités du canal sont évasées en cône ; l'extérieur est tourné et fileté pour le montage. On produit à la lime deux méplats opposés dans le milieu du tube pour amincir la paroi. La pièce est alors placée dans un étau spécial en acier, avec mâchoires en V très aigu, et les parois sont écrasées jusqu'à ce que la fente ait l'ouverture voulue. Celle-ci s'observe assez facilement pendant l'opération en visant par la fente une lumière intense. Les fentes ainsi fabriquées sont examinées, mesurées et choisies sous le microscope. Les bords des fentes sont très parallèles même dans les fentes de 0,01 mm.

Dans l'appareil, les deux fentes peuvent être démontées et remplacées par simple démontage de la pièce Y.

Champ électrique. — Après être sortis de la seconde fente, les rayons pénètrent dans le champ électrique. Ce champ est produit entre deux plans parallèles en laiton, H, J, inclinés de 3°5 sur l'axe du faisceau (la moitié de la déviation que les rayons subiront dans le champ). La partie inférieure J est un segment solidaire de l'appareil, la partie supérieure H est une plaque en laiton de 7 mm. de largeur et de 6 cm. de longueur, ajustée très soigneusement dans une rainure fraisée dans le corps isolant qui le sépare de 3,5 mm. de la plaque inférieure. L'isolant est l'Orca (acroléine polymérisée) qui a donné satisfaction dans les conditions d'emploi. Le tout est monté dans un cylindre en laiton et ajusté par forcement. On voit en D la connection à la batterie.

Chambre photographique. — La chambre photographique est une boîte rectangulaire en laiton de 7 cm. $\times$ 7 cm. $\times$ 22 cm. Le faisceau entre par le robinet K, qui sert principalement à contenir un diaphragme pour le spectre électrique des rayons, passe entre les pièces polaires en fer doux de 9 cm. de diamètre qui sont soudées dans la chambre et tenues écartées de 2 mm. par des cales en laiton. Ces pièces étant ajustées sur les pôles de l'aimant, cet ensemble très lourd est très stable et forme support pour le reste de l'appareil. Dans la chambre se trouve une table L qui supporte la plaque. Elle consiste en une surface plane, percée d'une fente longitudinale de 1,5 mm. de largeur, et supportée par quatre pieds fixés aux parois de la chambre par des vis à mollette. On met au point en variant la hauteur des pieds. La plaque est glissée dans un châssis, lui-même mobile dans des queues d'arondes à chaque extrémité, le déplacement est réglé par un écrou coulissant commandé de l'extérieur par une mollette. L'introduction et l'extraction de la plaque s'effectuent par des pinces à travers la fenêtre de verre *r*, découpée dans le couvercle R. Un joint rodé plan relie la fenêtre au couvercle; il en est de même pour le couvercle à la chambre. Un petit écran réalisé par dépôt sur un verre dépoli de willémité finement pulvérisée en suspension dans un solvant volatil, permet l'observation à la loupe des raies d'hydrogène à travers la fenêtre. Une ouverture *t*, fermée par une vitre et un couvercle, se trouve au-dessus d'une extrémité de la plaque, et permet en enlevant le couvercle de marquer sur la plaque, pendant l'exposition, une tache repère de 0,5 mm. La chambre photographique est reliée à un manomètre par le tube *m*, et à une pompe moléculaire de Holweck par une canalisation droite, large et courte *p*; un Dewar constitué dans cette canalisation elle-même sert de piège à air liquide et rend d'excellents services.

Champ magnétique. — Comme il a été déjà indiqué, l'aimant utilisé, d'environ 2 000 spires avec un noyau de forme irrégulière et des pièces polaires de 8 cm. de diamètre, produisait beaucoup de champs parasites, et plusieurs épaisseurs de plaques protectrices en fer furent disposées pour diminuer cet effet. L'intensité des champs habituellement employée exige des courants de l'ordre de 0,2 à 0,5 ampères, fournis par une grande batterie d'accumulateurs en parallèle, d'environ 400 ampères-heure de capacité totale. Un grand rhéostat et un ampèremètre de précision complètent cet appareillage.

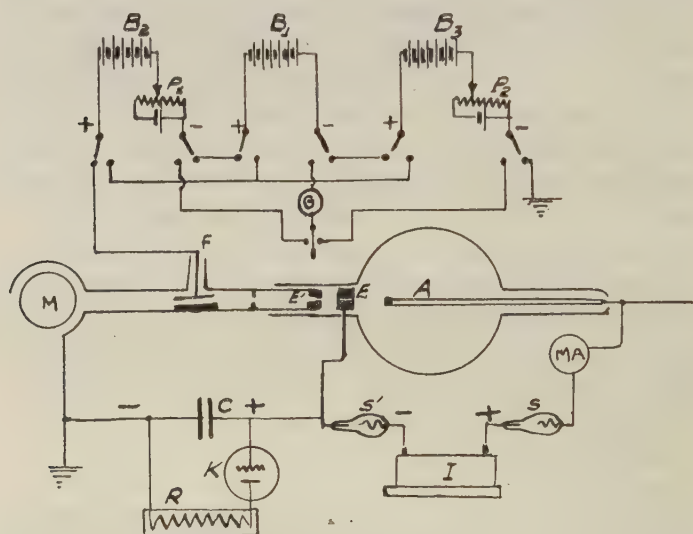
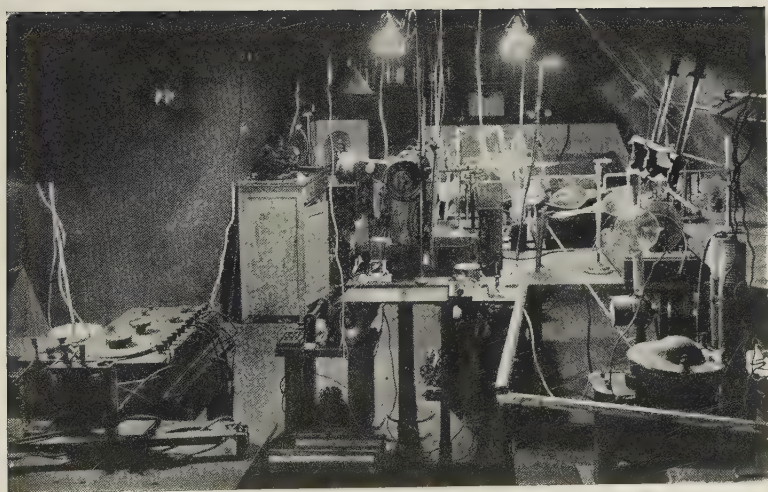
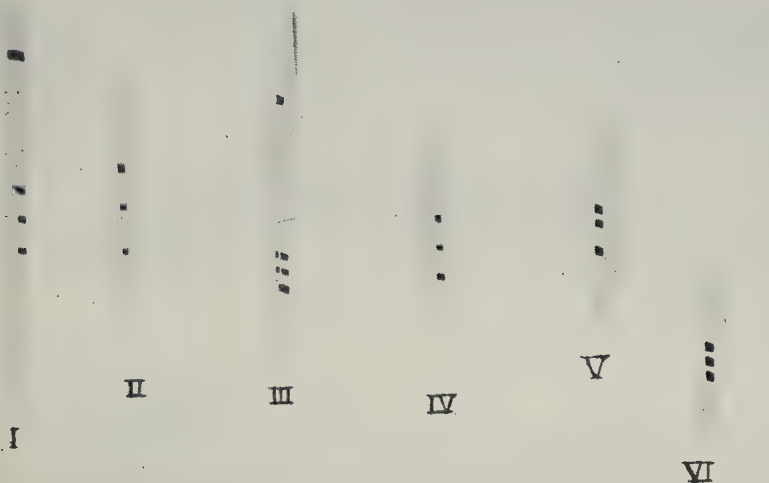


Fig. 4.

Montage de « haute tension ». — Deux circuits indépendants furent employés comme indique le diagramme (fig. 4). La décharge dans le tube est maintenue par une grande bobine d'induction I, pourvue d'un interrupteur à jet de mercure, et dont le courant secondaire est redressé par les soupapes S, S', et contrôlé par le milliampèremètre MA. L'élec-



trode E est reliée au pôle positif du second circuit dans lequel la différence de potentiel désirée est maintenue par une batterie de condensateurs C, chargée à travers le kénotron K par une autre bobine à interrupteur à mercure. Ce potentiel varie extrêmement peu. Le pôle négatif des condensateurs et du transformateur, ainsi que toute la masse de l'appareil, sont à la terre.

Champ électrique. — Le champ électrique est produit par des batteries de petits accumulateurs. On apporta un grand soin dans cette partie de l'appareillage pour assurer la constance nécessaire du champ. Les connections sont indiquées sur le croquis, figure 4. Les batteries B_1 , B_2 et B_3 sont formées chacune de 44 éléments en forme de grands tubes à essais d'environ 4 a. h. de capacité. Chaque batterie restait constante à environ 0,01 volt près pendant plusieurs heures. Une des batteries fut choisie comme étalon, et on lui égalisa les deux autres par l'addition des petites forces électromotrices nécessaires au moyen de deux potentiomètres P_1 , P_2 . L'un des deux potentiomètres était un instrument Cambridge l'autre un pont à corde. Les batteries étaient successivement égalisées deux à deux par opposition sur le millivoltmètre G. Les trois potentiels sont facilement égalisables à moins de 0,01 volt près et restent alors égaux plusieurs heures. Deux ou trois de ces batteries peuvent être mises en série ainsi que l'exige l'expérience, pour les rapports 2 : 3. Quatre batteries opposées par paires produisent le rapport 1 : 2 avec des potentiels d'environ 180 et 360 volts.

Plaques photographiques. — Deux sortes de plaques furent employées avec de bons résultats : les plaques Schumann du commerce et des plaques similaires préparées au laboratoire. Ces dernières donnèrent plus de satisfaction et furent plus régulières que celles obtenues par la sensibilisation des pla-

ques ordinaires que permettent divers procédés ⁽¹⁾. Les plaques étaient préparées selon le procédé original de Schumann, avec une légère diminution de sensibilité, mais avec un gain considérable dans la conservation et dans la facilité de préparation grâce à l'emploi d'une émulsion plus lourde ⁽²⁾.

Vide. — L'appareil ainsi décrit est aisément monté avec les joints rodés fixés par les écrous moletés. Pour l'obtention du vide trois pompes devaient fonctionner simultanément, savoir une pompe en verre à condensation à grand débit pour la région du champ accélérant et l'ampoule, une pompe semblable pour l'espace entre les fentes, enfin une pompe moléculaire d'Holweck pour la chambre photographique. La pression dans le ballon étant de l'ordre de quelques centiè-

(1) Nous n'avons pu essayer le nouveau procédé de Schumannisation par lequel Aston (*Proc. Camb. Phil. Soc.*, XXII, 548-1925), signale de très bons résultats.

(2) L'émulsion concentrée est préparée suivant les indications de Schumann, et lavée à la façon ordinaire. On n'emploie pour la dissoudre que les deux tiers de la quantité d'eau prescrite dans le procédé original, et le coulage de la plaque s'effectue comme il suit : une étagère horizontale, bien nivelée, élevée au-dessus de la table, est disposée pour recevoir les plaques. De larges plaques de verre (qui pourront être coupées) sont placées sur des baguettes de verre ; on vérifie l'horizontalité du niveau en coulant et en observant un ménisque d'eau distillée sur la plaque. On peut employer sans inconvénient sensible des vieilles plaques à condition qu'elles soient extrêmement bien nettoyées. L'émulsion est alors coulée de façon à avoir un ménisque complet, et on abandonne 3-4 heures à 22-24°. Les plaques, qui dépassaient le bord de l'étagère, sont alors lentement inclinées avec grande précaution et quand le liquide surnageant s'est écoulé, on dispose les plaques de champ sur des baguettes de verre placées transversalement sur la table. Après quelques minutes dans cette position on les remet horizontales pour le séchage. Avec des précautions on peut les découper à travers l'émulsion dans des dimensions voulues, et on obtient une plaque bonne jusqu'aux bords.

mes de millimètres, les pompes maintiennent environ 10 baryes entre les cathodes, 1 barye entre les fentes et la pression dans le reste de l'appareil est inférieure à 0,1 barye, valeur qu'elle atteint quelquefois pendant l'exposition. Une jauge à ionisation constituée par une lampe à trois électrodes du commerce ou un manomètre absolu de Knudsen furent employés comme indicateur de pression. Les mesures de pression sont très utiles pour l'obtention de spectres nets, et des lectures fréquentes furent faites pendant l'opération.

Opération. — La plaque étant placée dans la chambre photographique, l'anode convenable fixée dans l'ampoule, l'appareil entier est vidé. On produit la décharge jusqu'à ce que l'anode soit tout à fait stable, et le tube est ensuite complètement vidé. On laisse l'appareil jusqu'au lendemain dans cet état. Pour l'expérience, on met d'abord toutes les pompes en marche. On vérifie si l'émission dans le tube est régulière. La pression la plus convenable pour l'opération correspond à un espace sombre de 3-4 cm., la gaine étant juste derrière la face de l'anode. Les rayons gazeux sont produits à une pression plus basse, l'espace sombre dans ce cas occupant la plus grande partie de l'ampoule. Les pompes marchant continuellement, la pression dans l'ampoule étant maintenue par un courant continu de gaz venant du réservoir. La tension appliquée à l'ampoule était habituellement équivalente à une étincelle d'environ 1 cm. entre pointes, l'intensité de 1-3 m. a. Quand la pression dans la chambre photographique est tombée à 0,2 baryes, le champ électrique est porté à 250 volts, on fait fonctionner l'ampoule et on applique le champ accélérateur, environ 20.000 volts. Avec un courant d'environ 0,1 ampère dans l'aimant, les rayons de l'atome et de la molécule d'hydrogène sont nettement visibles sous forme de taches très nettes sur l'écran. Le tube latéral de l'ampoule à décharge est alors immergé dans l'air liquide, et l'emploi de l'air liquide au piège de la pompe moléculaire

abaisse encore la pression dans cette partie de l'appareil. L'appareil fonctionnant d'une manière satisfaisante, on interrompt la haute tension, et on amène le champ électrique à sa valeur précise. Le champ magnétique est réglé et prend sa valeur stable. On met la plaque en position pour le premier spectre, on met en marche la bobine, puis le champ accélérant, et l'exposition commence. Sa durée est très variable, habituellement plusieurs minutes, quelquefois, comme dans le cas du lithium-6 elle est beaucoup plus longue. Entre chaque spectre le fonctionnement est vérifié par une observation visuelle des raies d'hydrogène et par la lecture de la pression. A la fin de l'expérience, on interrompt les champs et la décharge, les tubes à air liquide s'échauffe et leur dégagement est vidé pendant un certain temps. On laisse lentement entrer l'air sec dans tout l'appareil, puis on enlève la plaque, l'anode si c'est nécessaire, et l'appareil est refermé et vidé aussitôt que possible.

RÉSULTATS

Avec l'appareil décrit, la mise au point de la position de plaque fut faite par tâtonnement, et on trouva qu'elle différait peu de la position établie par construction. Des spectres nets furent obtenus lorsque les vides convenables furent réalisés. Alors que les raies étaient visibles sur l'écran pour 1 barye environ, un spectre moyen pouvait s'obtenir à 0,2 barye, et une pression de 0,1 barye pendant l'exposition est nécessaire pour avoir un spectre net sur toute la longueur de la plaque.

L'échelle de masse fut retrouvée, mais comme les mesures devaient être faites par encadrement, le calibrage ne fut pas effectué à la précision de lecture des raies sur l'étendue complète du spectre. La tache repère (environ 6,8 cm. du point I, fig. 2) fut employée pour vérifier la relation linéaire ; les

résultats obtenus sont en bon accord avec ceux d'Aston pour une déviation plus faible et avec les calculs de Fowler. Nous avons ensuite porté notre attention sur la largeur des raies. Beaucoup de travail préliminaire fut effectué avec des fentes larges (0,1 mm.) et les mesures sur les plaques montrent les largeurs calculées. Dans la plupart des mesures présentées dans ce mémoire la largeur des fentes était de 0,02 mm., — limite pratique de petitesse pour les intensités de rayons réalisées. La largeur théorique 1,1 mm. est en bon accord avec la moyenne observée, 1,1 à 1,2 mm. Sur quelques-unes des plaques (raies H, H₂, He) une fente légèrement plus petite fut employée donnant des lignes de 0,8 mm.

Des expériences préliminaires déterminent les expositions relatives nécessaires pour produire des intensités comparables des diverses raies dans les conditions de l'expérience, et les meilleures plaques montrent peu de différence dans l'épaisseur des raies constituant l'encadrement. La lecture fut faite sur un comparateur Beaudoin, avec un objectif à faible grossissement, et pouvait en général s'effectuer avec une erreur probable d'environ 0,01 mm. Pour la portion du spectre voisine de 40, où furent faites la plupart des mesures, un changement de 1 0/0 en m équivaut environ à 1,7 mm., il en résulterait une précision d'environ 0,03 0/0.

Les éléments suivants ont été traités, et quelques-uns des spectres obtenus ont été reproduits sur la planche I.

Hydrogène. — Les masses des ions de l'atome et de la molécule d'hydrogène furent comparées, et le rapport 1 : 2 vérifié à la précision de l'instrument actuel. La masse de l'électron supplémentaire dans la molécule ionisée qui serait de l'ordre du quatre millième de sa masse a été recherchée ; la moyenne d'une série de mesures indique bien un écart dans le sens attendu, mais je dois dire que cet écart est à la limite de la précision obtenue (Planche I, Sp. VI).

Hélium : Hydrogène. — La détermination du rapport entre les poids atomiques de l'hydrogène et de l'hélium, a, comme on sait, déjà été faite par Aston. Le but était alors de s'assurer si le rapport différent de 4, obtenu par le chimiste, pouvait s'expliquer par l'existence d'un isotope de l'hydrogène. Aston a trouvé qu'il n'en est pas ainsi, et que le poids atomique de H est compris entre 1,006 et 1,008 (si He est 4,000) alors que les meilleures déterminations des chimistes donnent 1,0077.

J'ai pu accroître beaucoup cette précision. La masse d'He était mesurée par rapport à celle de la molécule d'hydrogène. Mes meilleurs déterminations donnent le rapport 2,0148, avec erreur probable de 0,0005 soit pour le proton le poids atomique 1,0074, ce qui donnerait pour l'atome neutre $1,0079 \pm 0,0005$ en très bon accord avec les déterminations chimiques (Sp. V).

Hélium : Carbone. — L'hélium a été mesuré par rapport au carbone deux fois ionisé. L'encadrement produit était symétrique pour les masses de ces ions (Sp. 4). Ainsi He est bien 1,000 si C est 12 000. L'hélium qui a servi pour ces expériences a été obligeamment fourni par M. Lepape du Collège de France.

Hélium : Lithium-6. — Le lithium naturel est formé par deux isotopes de masses 6 et 7, Aston a signalé récemment que ces masses présentaient par rapport aux nombres entiers, des écarts décelables mais à la limite de précision des lectures directes sur son échelle de masse.

La masse du lithium-6 a été comparée à celle de l'atome d'hélium. L'encadrement est visiblement dissymétrique. Sur une des plaques obtenues, par exemple, l'encadrement est de 6,30 et 5,72 mm., la distance équivalant à l'unité de masse est de 33,1 mm., et la masse ainsi déduite est 6,009 (He = 4,000) avec une erreur probable de 0,001 (Sp. I, II, III).

Azote : Lithium-7. — Ne voyant pas le moyen de comparer facilement la masse de cet élément à un des éléments ci-dessus, l'encadrement a été tenté avec l'azote. Ce dernier élément est simple, de masse 14, et aucune variation de masse entière n'a été signalée par Aston. Une complication est introduite par le fait que les raies des masses à comparer lithium-7 et azote deux fois ionisée, sont superposées et que le dispositif décrit ne permet pas l'impression successive de deux raies pures. Si l'azote peut être sans difficulté pratiquement éliminé de l'appareil, ce n'est pas le cas pour le lithium dont l'anode émet toujours dans la décharge un certain courant d'ions. L'anode a donc été modifiée de la façon suivante : au montage par masticage a été substitué un joint rodé, et le système légèrement décentré de façon que dans une seule position de l'anode l'émission du rayon de lithium se trouve centrée sur le canal (l'émission anodique est assez rigoureusement normale à la surface de la pilule, et le faisceau est bien concentré par le tube entourant). Une pastille de petit diamètre a été employée (3 mm.). Par contre, le faible décentrage ne paraît pas nuire sérieusement aux rayons de provenance gazeuse, déterminés surtout par la symétrie autour de la cathode. La même valeur de champ électrique produit toutes les raies, avec la seule addition des potentiels d'encadrement.

Déjà en 1921, immédiatement après les premiers résultats d'Aston, M. Jean Perrin avait mis en évidence comme nous l'avons dit dans l'introduction, l'importance pour la connaissance de la genèse des éléments de la mesure des masses atomiques avec une précision nettement supérieure au millièrne. Dans le cas des éléments radioactifs où nous connaissons l'énergie libérée par la transmutation, la mesure des masses donnerait une vérification de la loi d'Einstein (en admettant qu'il n'y a pas d'apport externe d'énergie) ; mais pour ces éléments, la précision voulue n'est pas encore atteinte. Pour les autres poids atomiques, les mesures pré-

cises doivent nous montrer dans quel sens se poursuit probablement l'évolution des éléments.

Les prévisions d'isotopes faites par plusieurs savants en supposant des désintégrations successives des éléments radioactifs connus n'ont pas été confirmées par les expériences d'Aston. Beaucoup d'autres raisons font penser que, dans l'ensemble, l'évolution des éléments s'est faite à partir des plus légers. Les mesures classiques sur l'hydrogène et l'hélium avaient déjà donné leurs masses relatives, soit un écart pour 4H , de 32 milligrammes de plus que pour He.

Les résultats d'Aston ont éliminé les grossiers écarts sur tous les poids atomiques, mais des écarts beaucoup plus faibles (de l'ordre ou inférieur au millième) restent, et ont déjà été signalés dans plusieurs cas. Dans les présentes expériences, en partant des corps légers, nous avons vérifié les mesures de l'hydrogène, pris l'hélium comme donné et mesuré l'écart pour le prochain élément, le lithium. Notre valeur la plus probable pour le lithium-6, 6,009, nous donne un nouveau chiffre. Dans la condensation de 4H en He, il doit y avoir d'après la formule d'Einstein un dégagement d'énergie de $3,10^{19}$ ergs; de même la réaction $\text{He} + 2\text{H} \rightarrow \text{Li}^6 + \text{W}$ serait également exothermique, le dégagement d'énergie étant de $0,006 \text{ cm}^2$, soit 6×10^{18} ergs. Par contre le carbone, dont la masse atomique vaut, à la précision des mesures, trois fois celle de l'hélium, serait formé par condensation de trois atomes d'hélium avec une variation d'énergie interne relativement faible.

RÉSUMÉ

1. Un spectrographe de masse a été construit, analogue à celui employé par Aston.
2. Une augmentation de précision a été réalisée.
 1. En augmentant légèrement le pouvoir dispersif (environ 50 o/o).
 2. En réalisant de très bonnes conditions de vide permettant des comparaisons sur toute l'étendue du spectre étudié avec des raies très nettes.

La précision réclamée pour les mesures est de 0,03 o/o.

3. Des comparaisons des masses de quelques atomes légers ont été faites par la méthode d'encadrement, soit :

Hydrogène : La comparaison de l'atome et de la molécule vérifie le rapport 1 : 2 à la masse d'un électron près.

La masse de la molécule comparée à l'hélium vérifie la mesure d'Aston, et à une plus grande précision on retrouve les valeurs chimiques des poids atomiques.

Hélium : Cet élément supposé de masse 4,000 servait d'étalon pour les comparaisons.

Lithium-6 : L'écart par rapport au nombre entier, signalé par Aston a été confirmé et a fait l'objet d'une mesure qui donne 6,009 comme la valeur la plus probable.

Carbone : Le rapport 1 : 3 avec l'hélium est trouvé à la précision des mesures.

Lithium-7 : Cet ion a été comparé à l'atome d'azote doublement chargé ; le rapport obtenu donne pour le Li^7 le poids atomique 7, en admettant pour l'azote la valeur chimique 14,008.

4. Certaines interprétations portant sur la constitution des noyaux sont discutées.

BIBLIOGRAPHIE

Les deux ouvrages suivants donnent jusqu'à leurs dates de publication, une bibliographie complète de la question :

Sir J.-J. THOMSON : *Rays of Positiv Electricity*, Longmans, Green et Co., London, 1921.

F.-W. ASTON : *Isotopes*, Edward Arnold et Co., London, 1922.

Depuis ont paru :

F.-W. ASTON et R.-H. FOWLER, Problems of the Mass-Spectrograph, *Phil. Mag.*, 43, 514 (1922).

Analyse des éléments :

F.-W. ASTON : *Phil. Mag.*, 45, 941 (1923), 47, 385 (1924), 49, 1191 (1925) ; *Nature*, 112, 449 (1923), 113, 192 (1924), 113, 192 (1924), 113, 856 (1924), 114, 273 (1924), 113, 717 (1924).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Fluorescence.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 Juillet 1925.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Pour le Recteur,

L'Inspecteur de l'Académie,

A. THYBAUT.

